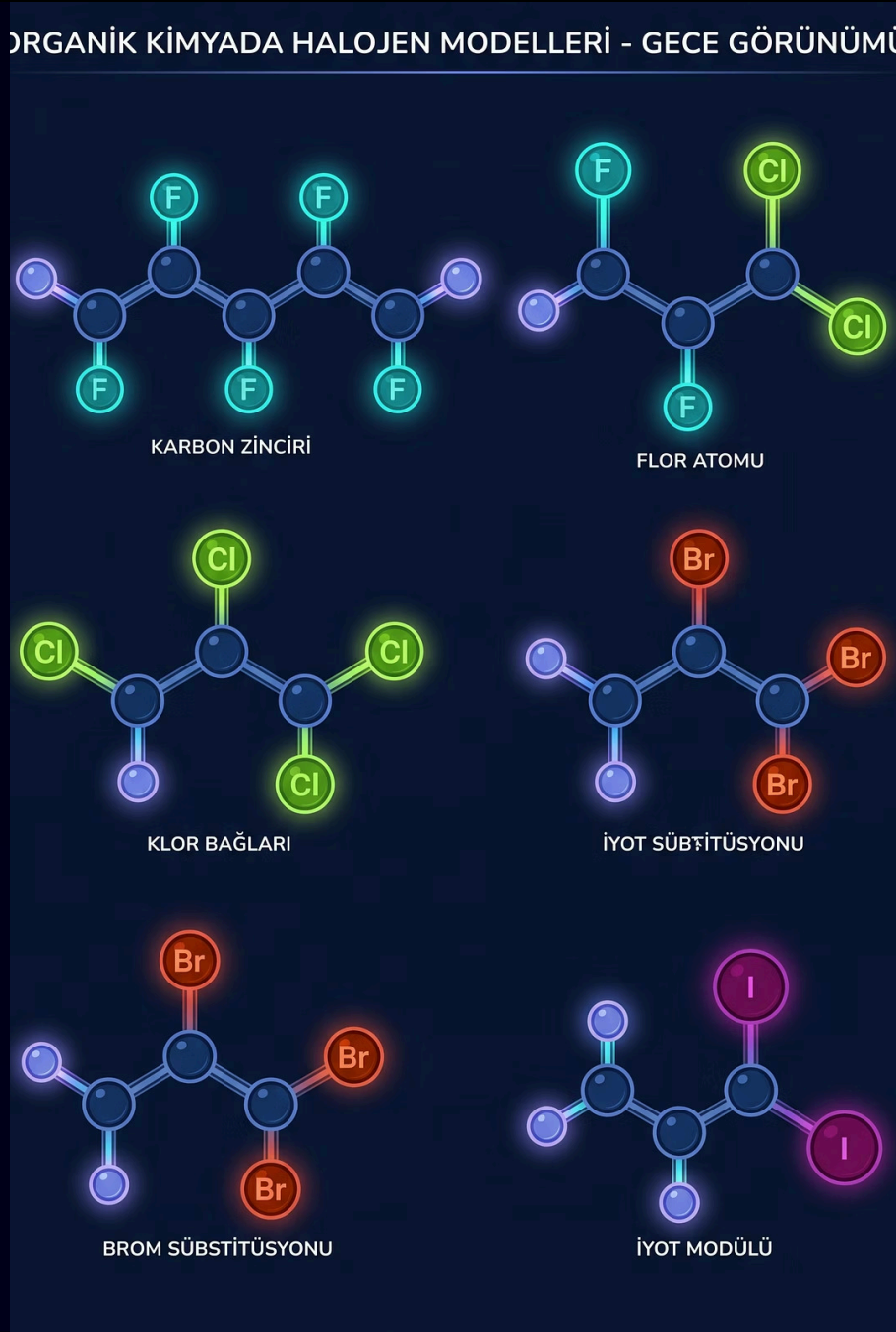
# Alkil Haljenürlerde Eliminasyon Tepkimeleri

Ders Sunumu

*Teradigma*



# Alkil Haljenür Nedir?

## Yapısal Tanım

Bir alkil grubuna kovalent bağla bağlanmış halojen atomu (F, Cl, Br, I) içeren organik bileşiklerdir.

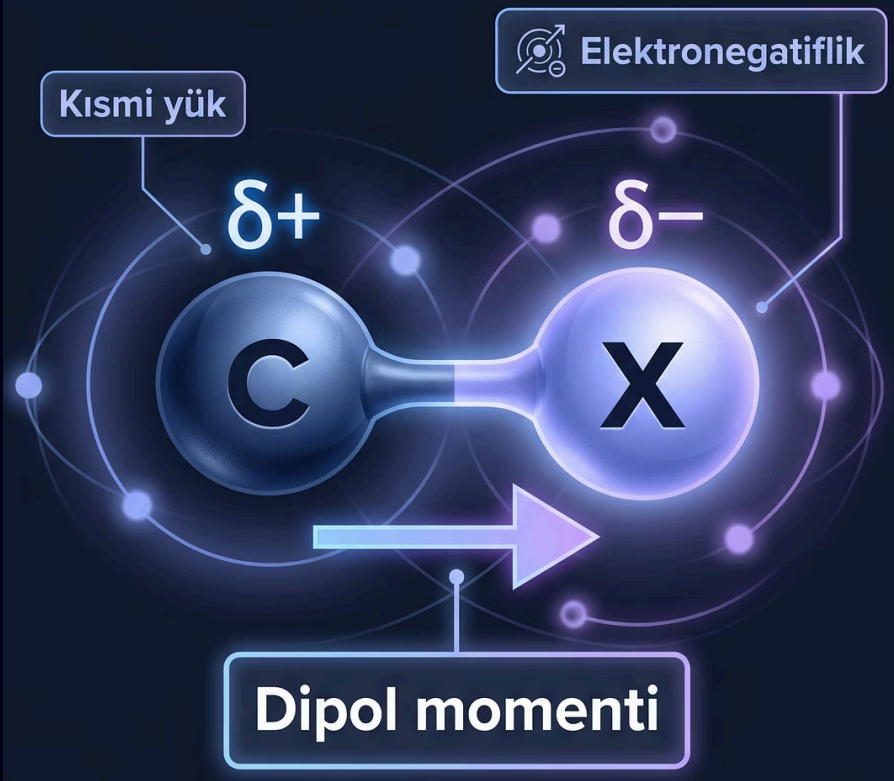
## Elektronegatiflik Etkisi

Halojenin yüksek elektronegatifliği, karbon üzerinde kısmi pozitif (δ+), kendisinde kısmi negatif (δ−) yük yoğunluğu oluşturulmasına neden olur.

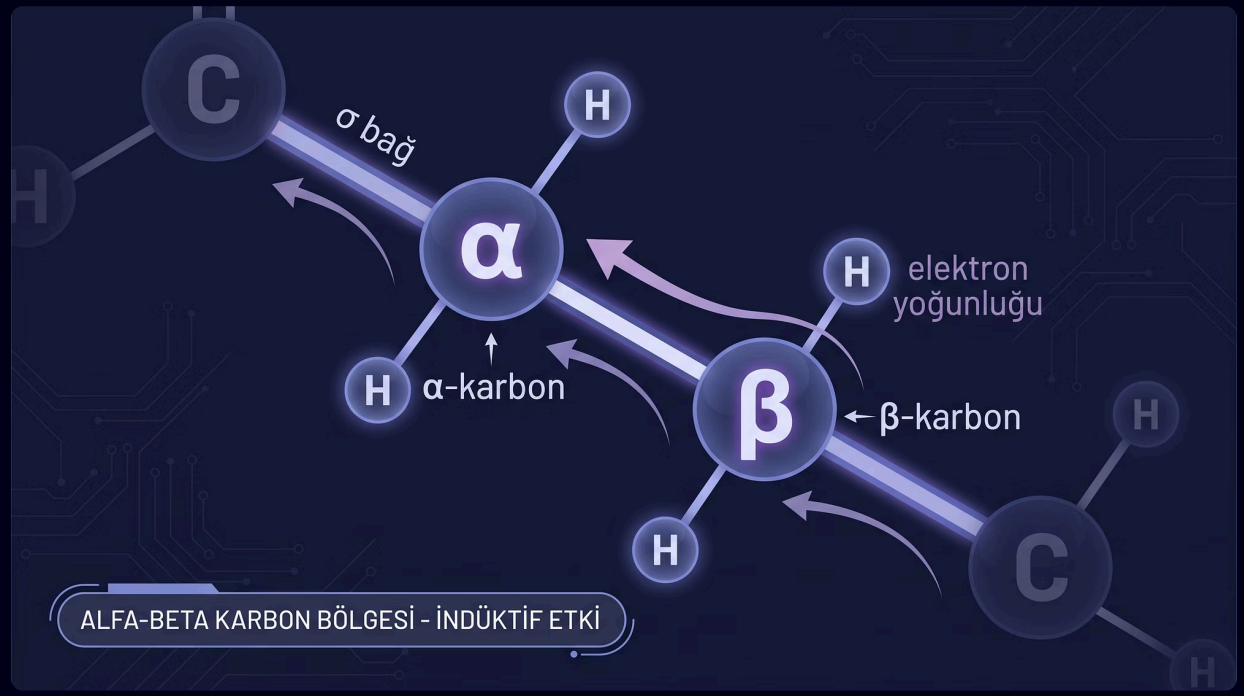
## Dipol ve Reaktivite

Bu yük ayrışması (dipol), molekülü dış etkileşimlere açık hale getiren temel faktördür.

## Karbonsuz değil



# Beta-Hidrojenin Önemi




## Alfa Karbon Yetmez

Eliminasyon için alfa-karbonundaki (halojenin bağlı olduğu karbon) yük yetmez; asıl kritik faktör **beta-karbonuna** bağlı hidrojenlerdir.

## İndüktif Etki

Halojenin indüktif (–I) etkisi, sigma bağları üzerinden komşu karbonlara iletilir.

## Asidik Beta-Hidrojeni

Bu etki, beta-hidrojenlerinin elektron yoğunluğunu azaltarak onları asidik hale getirir; normalde koparılması çok zor olan C–H bağı, bir baz tarafından koparılmaya müsait hale getirilir.

# Ayrılan Grup Yeteneği

Bağ enerjisi ve bağ uzunluğu, halojenin molekülden ayrılma yeteneğini belirler.

115

**F (Florür)**

kcal/mol — çok zayıf ayrılan grup

84

**Cl (Klorür)**

kcal/mol — iyi ayrılan grup

72

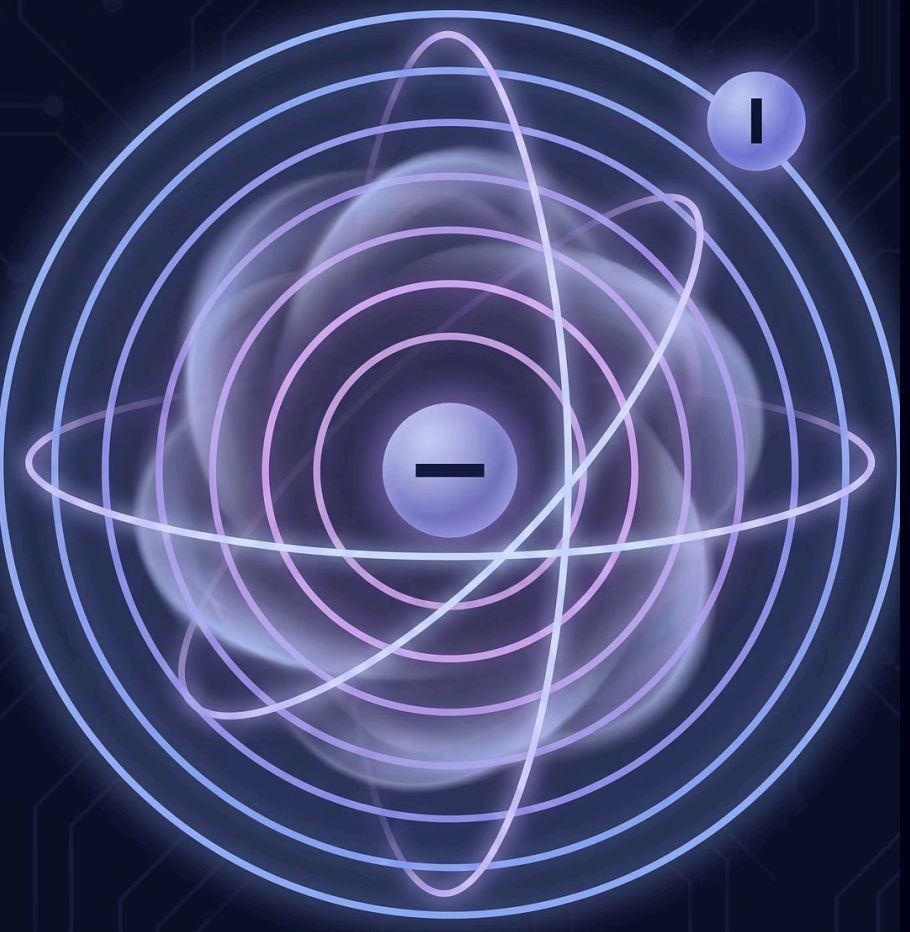
**Br (Bromür)**

kcal/mol — çok iyi ayrılan grup

58

**I (İyodür)**

kcal/mol — mükemmel ayrılan grup




# Neden İyot En İyi Ayrılan Gruptur?

### Atom Çapı ve Bağ Enerjisi

Atom çapı arttıkça bağ uzunluğu artar, bağ enerjisi düşer.

### İyodürün Kararlılığı

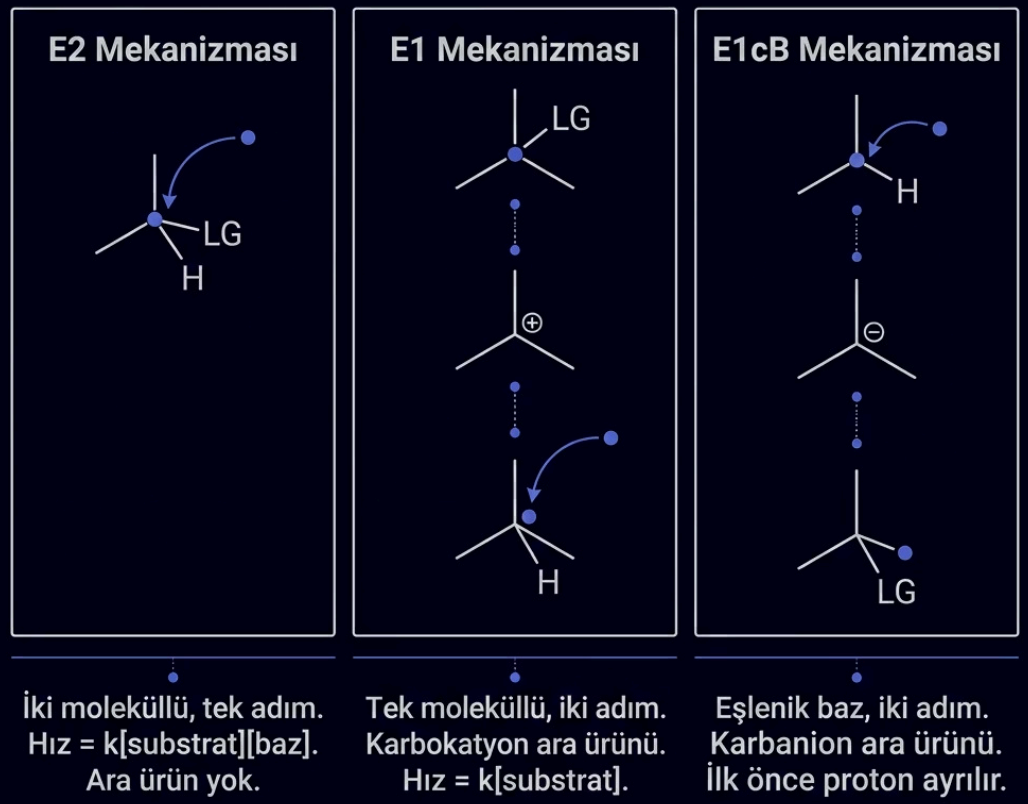
İyot, ayrıldıktan sonra üzerindeki negatif yükü (I–) geniş elektron bulutu sayesinde çok iyi stabilize eder.

### Florürün Kararsızlığı

Florür iyonu (F–) ise yükü çok küçük bir hacimde yoğunlaştırdığından kararsızdır; alkil florürler eliminasyona karşı oldukça dirençlidir.

> Her atom, kendine verilmiş özellikler çerçevesinde davranır. Bu özellikler değiştirilemez; atomların kimyasal kaderi, onlara konulmuş "fıtrat kanunları" ile belirlenmiştir.

# E2, E1, E1cB: Genel Tablo




### E2 (Bimoleküler)

Tek basamaklı, konserte; hız = k[substrat][baz]; ara ürün yok.

### E1 (Unimoleküler)

İki basamaklı; hız = k[substrat]; karbokatyon ara ürünü.

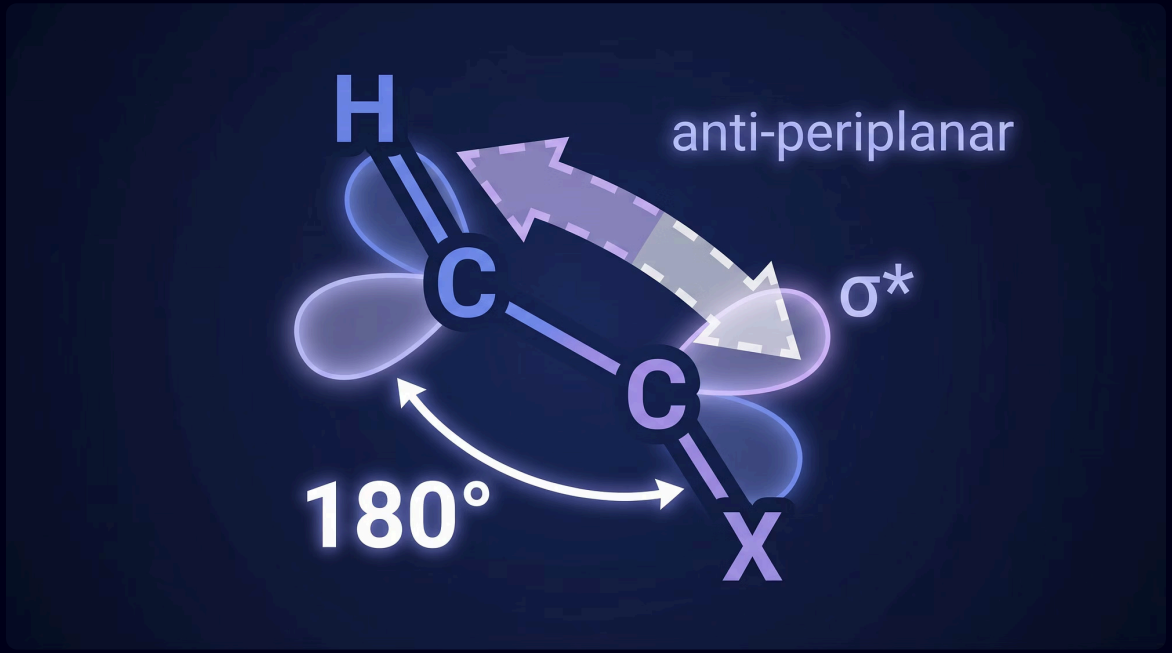
### E1cB (Konjuge Baz)

İki basamaklı; önce proton koparılır, karbanion ara ürünü oluşur.

# E2 Mekanizması: Eş Zamanlı Dört Hareket

Bu dört olay tek bir zaman diliminde, yüksek enerjili bir **Geçiş Hali** üzerinden gerçekleştirilir; hiçbir iyonlaşmış ara ürün oluşturulmaz.

# E2'nin Geometrik Zorunluluğu: Anti-Periplanarite




## 180 Derece Zorunluluğu

Yeni pi bağının oluşabilmesi için H–C–C–X **dihedral açısının tam 180 derece** olması fiziksel bir zorunluluktur.

## Orbital Akışı

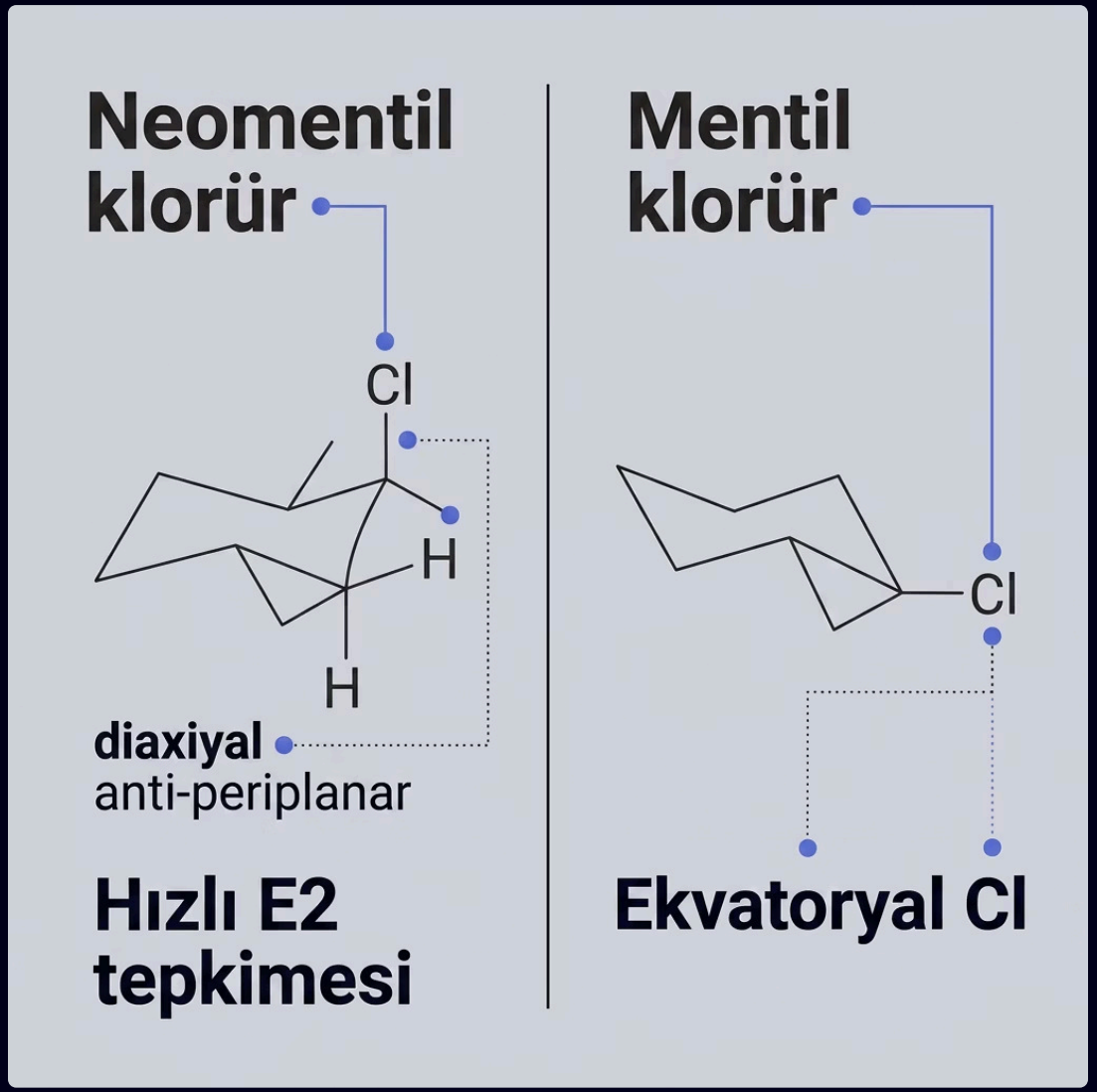
Bu geometri, C–H orbitalinden C–X karşı-bağ orbitaline (σ*) elektron akışını maksimize eder. Akış, C–X bağını zayıflatan ve halojenin atılmasını sağlayan temel kuvvettir.

## Belirlenmiş Geometri

Moleküller yalnızca bu "belirlenmiş" geometriye uyduklarında tepkimeye girebilir.

> Bu zorunluluk, maddenin kendi iradesiyle seçtiği bir durum değil, maddeye konulmuş bir çalışma prensibidir.

# Sikloheksanda Kilit-Anahtar Mekanizması




### Diaksiyal Zorunluluğu

E2 eliminasyonu için hem koparılacak H hem de halojen **aksiyal konumda ve diaksiyal** olmalıdır.

### Neomentil Klorür

Cl ve komşu H anti-periplanar konuma gelebildiğinden çok hızlı E2 verir.

### Mentil Klorür

Cl ekvatoryal konumda daha kararlıdır; aksiyal konuma geçmesi (ring flip) gerekir — tepkime hızı yüzlerce kat daha yavaştır.

# Kinetik İzotop Etkisi: Mekanizmanın İmzası

## C–D Bağının Direnci

C–H yerine C–D (karbon-döteryum) bağı içeren molekülde C–D kırılması daha zordur.

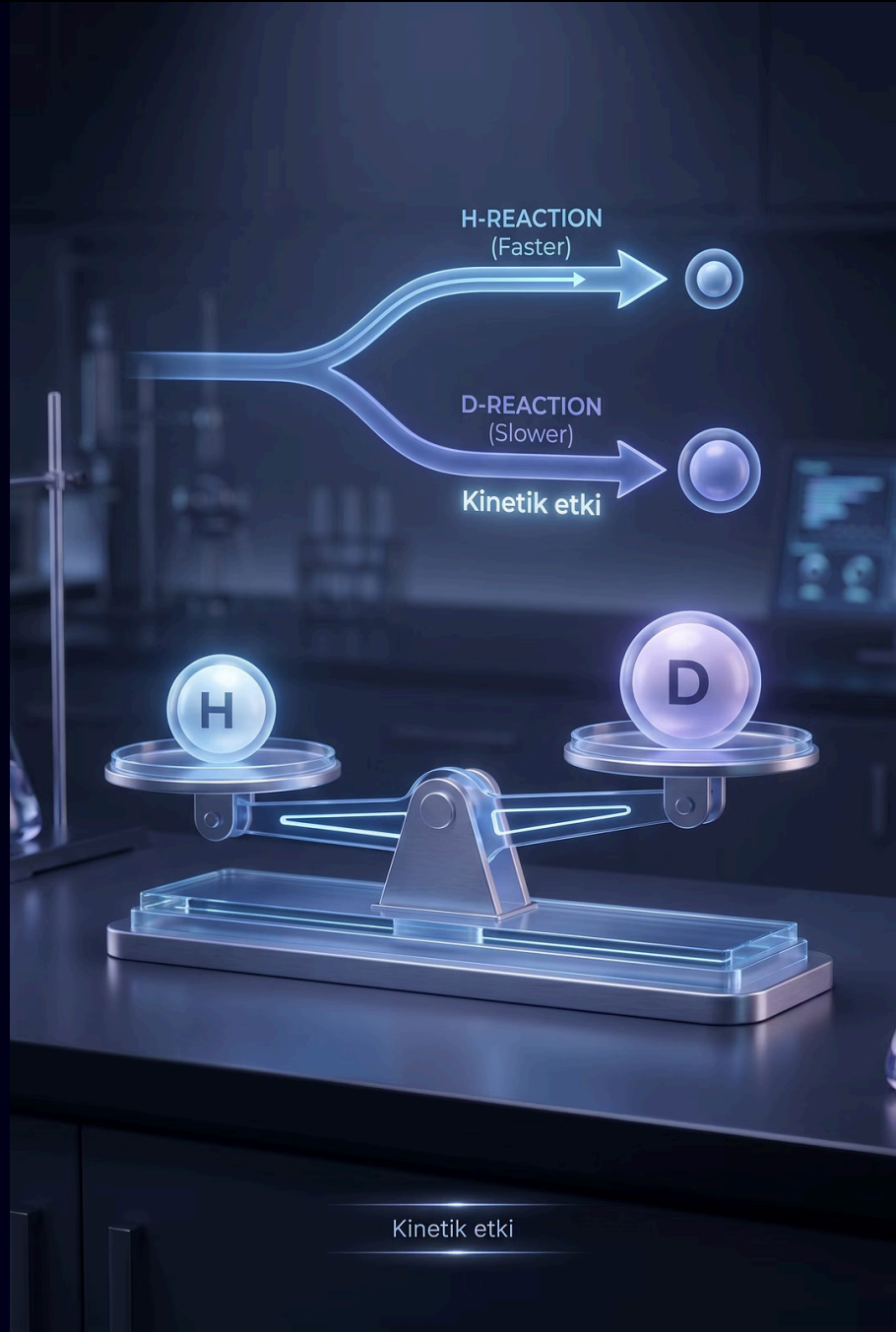
## Ölçülen Oran

E2 tepkimelerinde ölçülen oran: **kH / kD = 2–8** (Primer Kinetik İzotop Etkisi).

## Mekanizmanın Doğrulanması

Bu veri, C–H bağının koparılmasının tepkimenin **hız belirleyici adımında** gerçekleştirildiğini doğrular.

Atomların kütle farkları bile sürecin hızını değiştirecek kadar hassas bir dengede işletilmektedir.



# E1 Mekanizması: İyonlaşma Adımı

**Yavaş (hız belirleyici) adım:**

## Heterolitik Kırılma

C–X bağı heterolitik olarak kırılır; halojen, bağ elektronlarını alarak ayrılır.

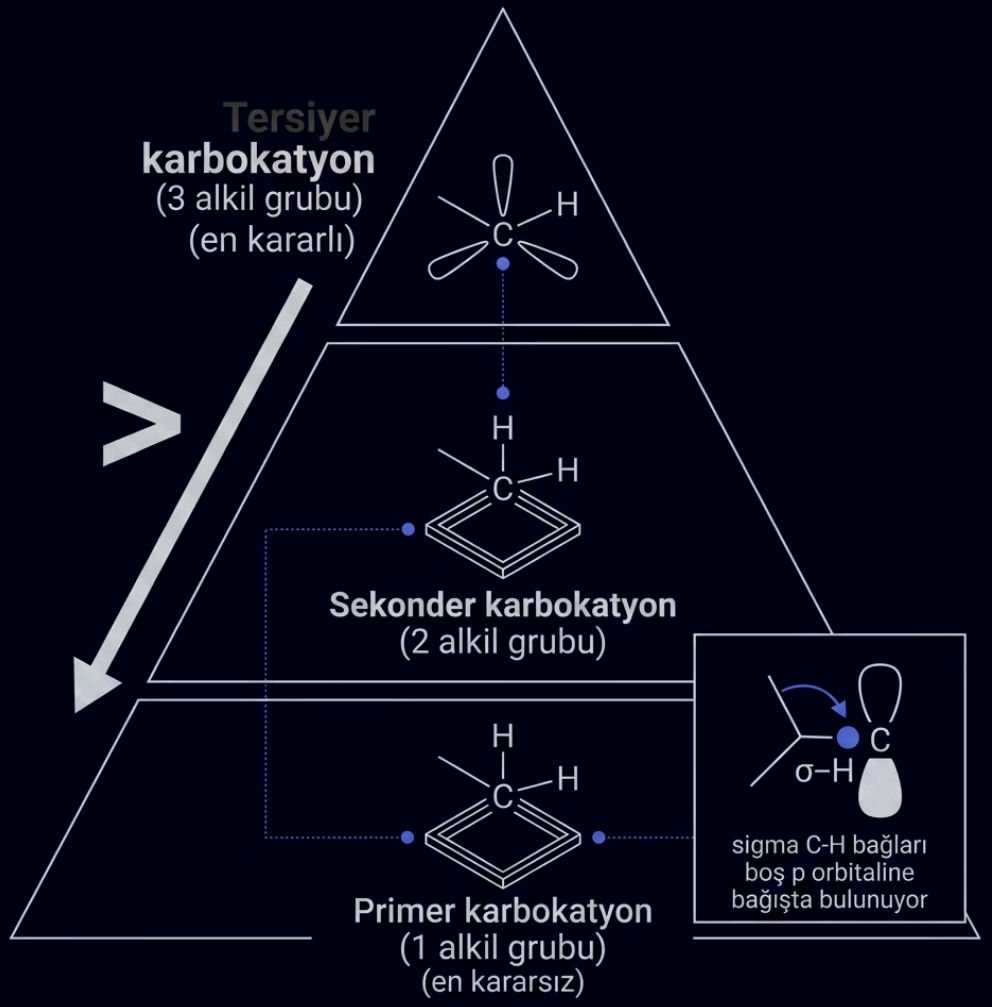
## Karbokatyon Oluşumu

Geride **sp2 hibritleşmiş, düzlem üçgen geometrili karbokatyon** kalır.

## Çözücünün Rolü

Polar protik çözücüler (su, etanol) iyonları sararak (solvasyon) stabilize eder; bu olmadan tepkime ilerleyemez.

# Hiperkonjugasyon: Karbokatyonu Stabilize Eden Mekanizma




### Hiperkonjugasyon Nedir?

Pozitif yüklü karbona komşu C–H sigma bağları, elektronlarını boş p-orbitaline iterek yükü paylaşır; bu olaya **hiperkonjugasyon** denir.

### Kararlılık Sırası

Komşu alkil grubu sayısı arttıkça karbokatyon kararlılığı artar: **Tersiyer > Sekonder > Primer**.

### Primer Karbokatyonlar

Primer karbokatyonlar o kadar kararsızdır ki E1 mekanizması birincil alkil haljenürlerde neredeyse hiç gerçekleşmez.

# E1: Deprotonasyon ve Yeniden Düzenlenme

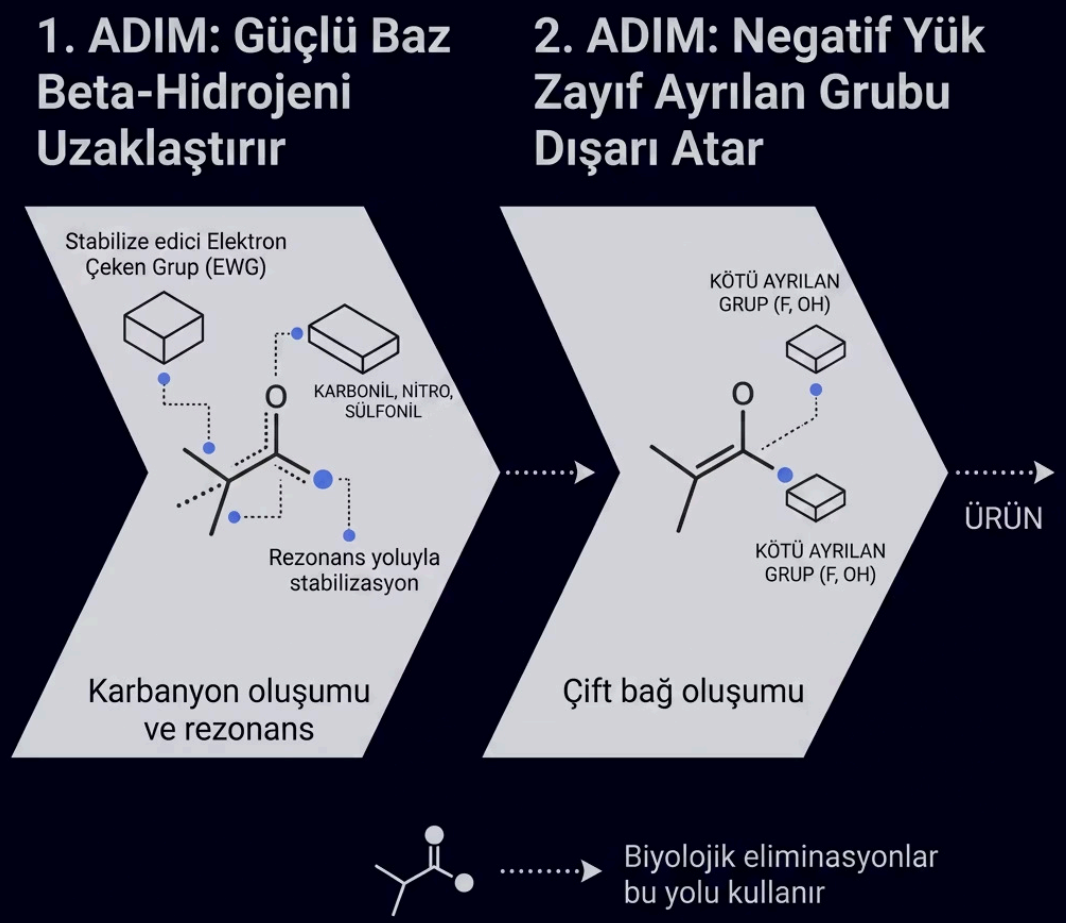
### Hızlı Adım: Deprotonasyon

Ortamdaki zayıf baz (genellikle çözücü), beta-karbonundaki bir protonu koparır; serbest kalan elektron çifti pi bağını oluşturur.

### Yeniden Düzenlenme

Birincil veya ikincil karbokatyonlar, hidrür (H−) veya metil (CH3−) göçüyle daha kararlı tersiyer karbokatyonlara dönüştürülebilir; bu durum beklenmedik iskelet yapısına sahip alkenlerin oluşmasına yol açar.

# E1cB Mekanizması: Önce Proton, Sonra Halojen




### Birinci Adım: Proton Koparılması

Güçlü baz, beta-hidrojenini koparır; oluşan negatif yük (karbanion), EWG grubu (karbonil, nitro, sülfonil) üzerinde rezonansla stabilize edilir.

### İkinci Adım: Halojen Atılması

Bu negatif yük geri döner ve kötü ayrılan grubu (–F, –OH) molekülden atarak çift bağı oluşturur.

### Biyolojik Önemi

EWG grubu içeren ve kötü ayrılan gruba sahip yapılar bu mekanizmayla işlenir; biyolojik eliminasyonların büyük bölümü bu yola aittir.

# Zaitsev Kuralı: Termodinamik Kontrol

### Hiperkonjugasyon ve Kararlılık

Daha fazla alkil grubu taşıyan çift bağ, hiperkonjugasyon sayesinde daha kararlıdır.

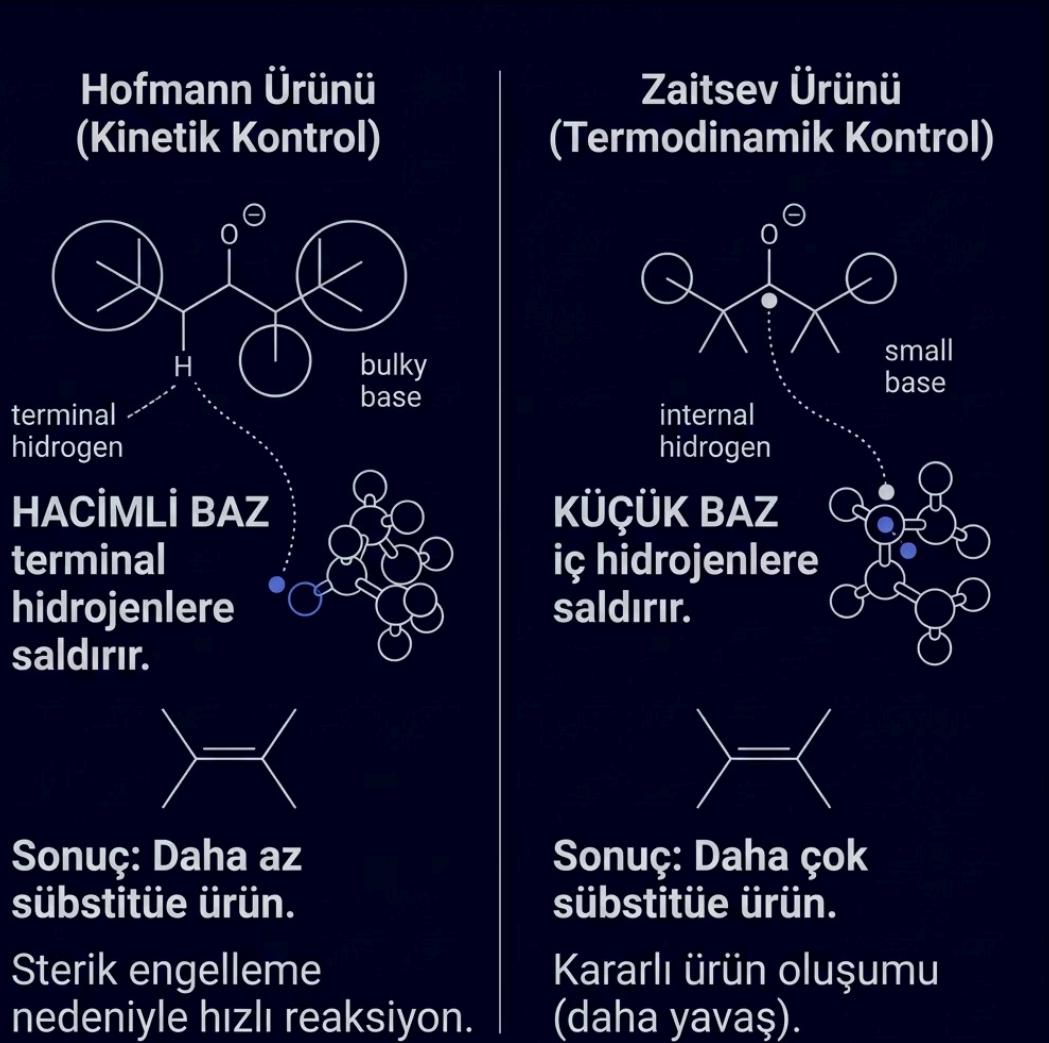
### Zaitsev Ürünü

Termodinamik kontrol altında daha kararlı alken (Zaitsev ürünü) ana ürün olarak oluşturulur.

### Enerji Akışı

Sistem, fiziksel yasalar gereği en düşük enerji seviyesine doğru "akıtılır"; molekülün bir tercihi yoktur.

# Hofmann Kuralı: Kinetik Çıkış




### Hacimli Bazın Etkisi

Hacimli baz kullanıldığında, daha içteki (daha kararlı ürün verecek) protonlara ulaşmak sterik olarak engellenir.

### Terminal Hidrojenler

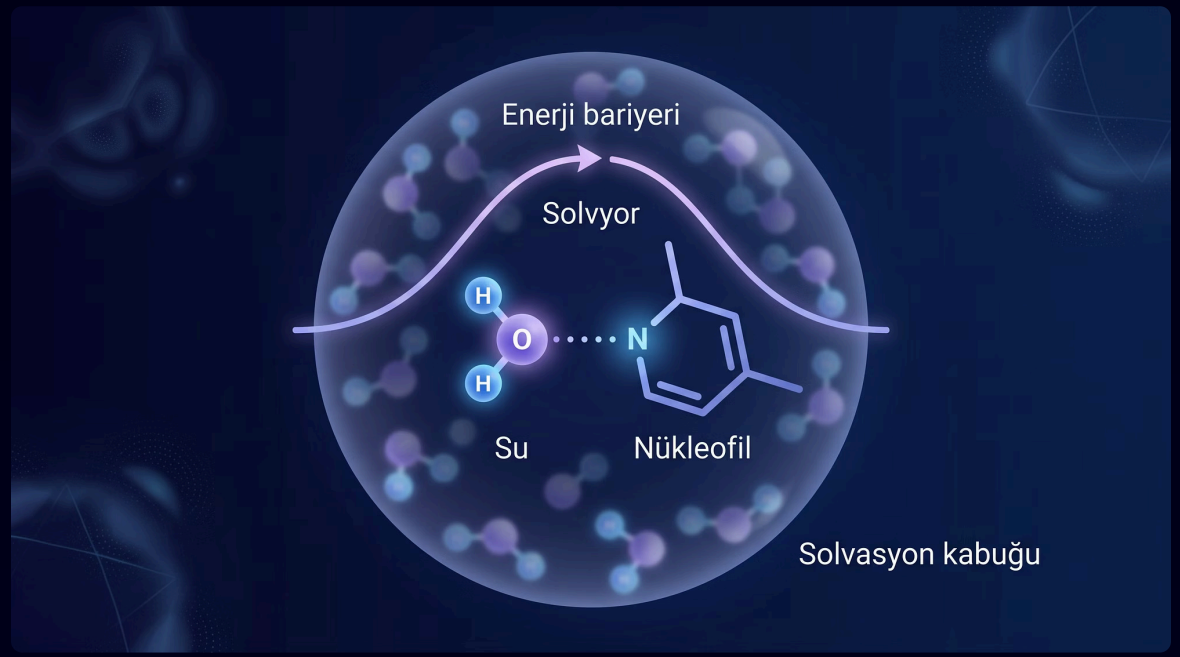
Baz, daha kolay ulaşılabilen uçtaki (terminal) hidrojenleri koparır.

### Hofmann Ürünü

Daha az kararlı olmasına rağmen kinetik olarak daha hızlı oluşan **Hofmann ürünü** baskın hale gelir.

> Şartlar sonucu değiştirebilir; ancak bu değişim bile öngörülebilir bir kural dahilinde gerçekleştirilir.

# Mikrosolvasyonun E2/SN2 Rekabetindeki Rolü




## CCSD(T) Hesaplamaları

CCSD(T) hesaplamaları, nükleofile bağlanan **tek bir su molekülünün** enerji bariyerlerini dramatik biçimde değiştirdiğini ortaya koymuştur.

## Baziklik ve Nükleofilliğin Zayıflaması

Su, hidrojen bağları ile bazın elektron yoğunluğunu çekerek bazikliği ve nükleofilliği zayıflatır.

## E2 ve SN2 Rekabeti

E2, SN2'ye göre geçiş halinde daha fazla moleküler bükülme gerektirir; solvatize baz bu bükülmeyi gerçekleştirmekte güçlük çeker.

## Solvasyon Derecesi

Solvasyon derecesi arttıkça sistem, SN2 yoluna yönlendirilir.

# Halojen Bağı ile Yönlendirme (Steering Effect)

## EtI ve EtCl Karşılaştırması

Etil iyodür (EtI) ve etil klorür (EtCl) florür (F–) ile karşılaştırıldığında, iyotlu bileşik E2'ye çok daha yatkındır.

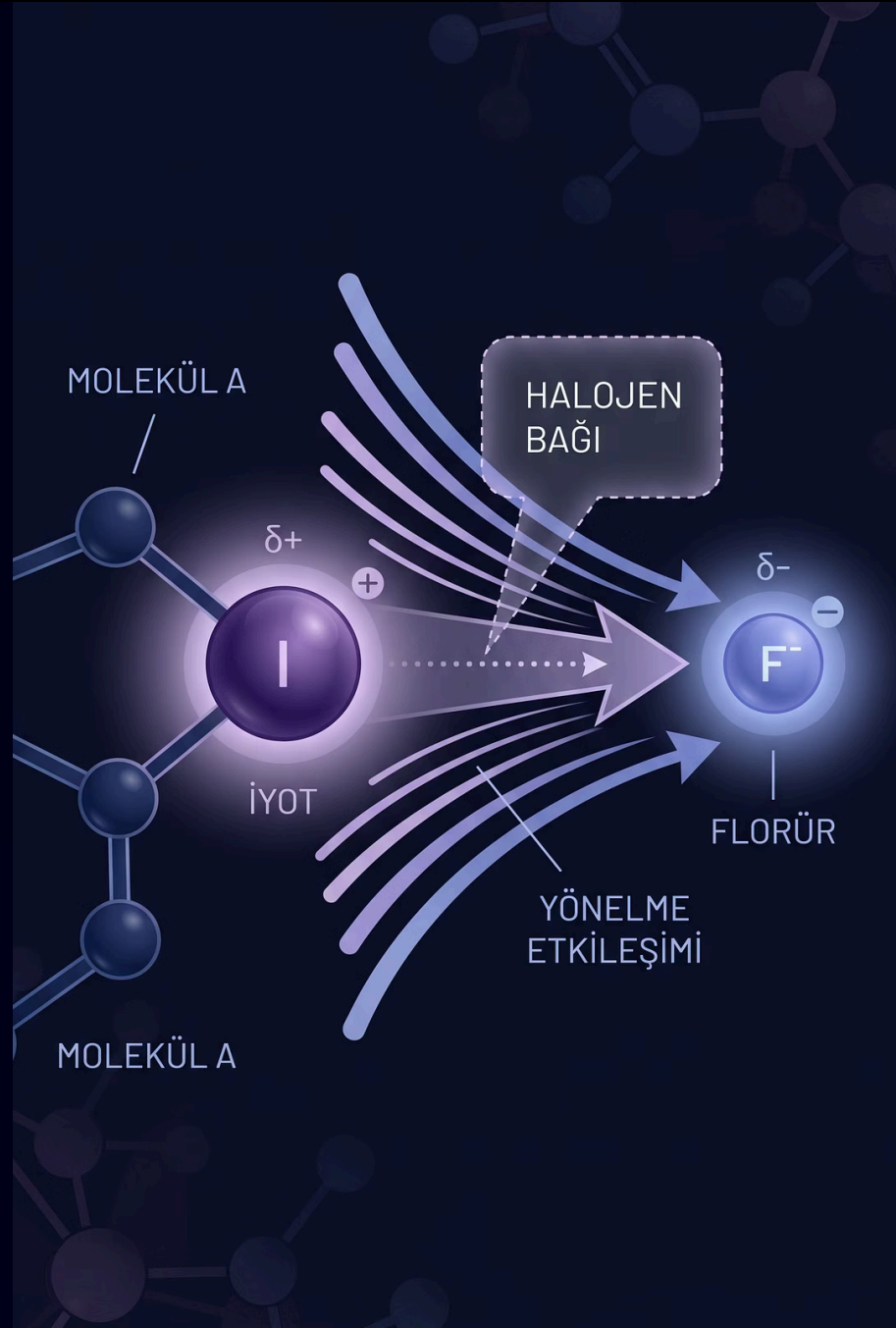
## Halojen Bağı Oluşumu

İyodun büyük elektron bulutu, F– iyonu ile geçici bir **halojen bağı** kurarak bazı doğrudan beta-hidrojenine yönlendirir.

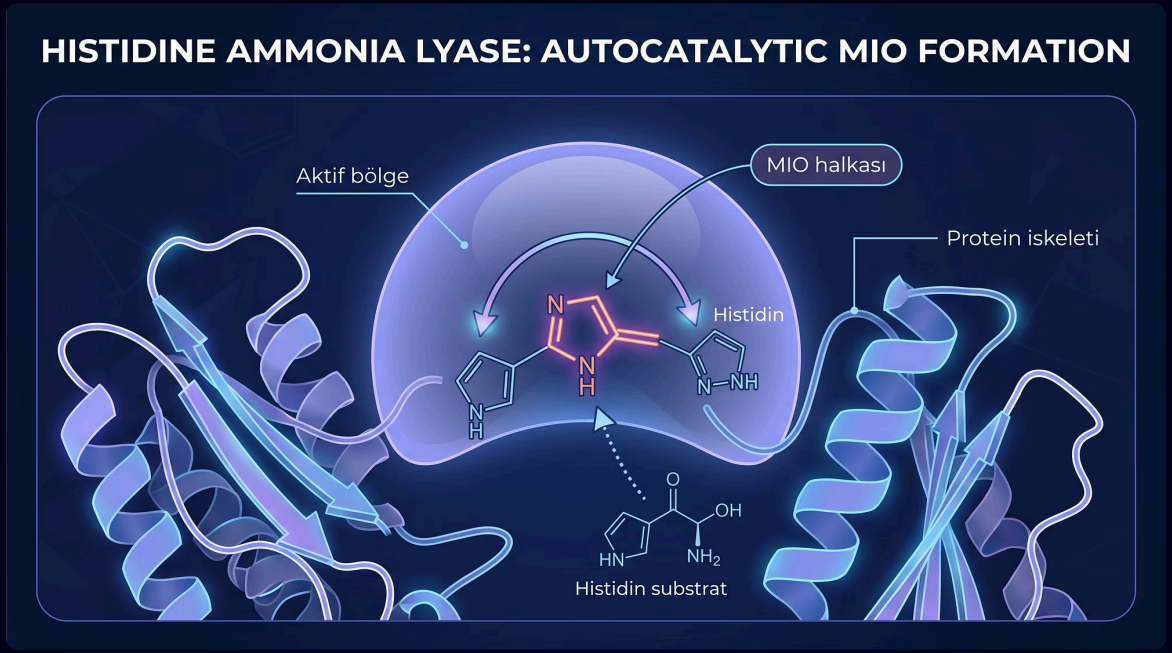
## Dümen Etkisi

Bu "dümen etkisi", tepkimenin rastgele çarpışmalarla değil, tanımlanmış kuvvet alanları tarafından yönlendirilerek gerçekleştirildiğini gösterir.

> Rastgelelik perdesinin ardında, ince bir yönlendirme mevcuttur.



# Enzimatik Eliminasyon: Histidin Amonyak-Liyaz (HAL)




## MIO Halkasının Oluşumu

HAL enzimi, histidini ürokanik aside dönüştürmek için dışarıdan kofaktör almak yerine kendi protein iskeletini modifiye ederek **MIO halkasını** oluşturur.

## Oto-Katalitik Süreç

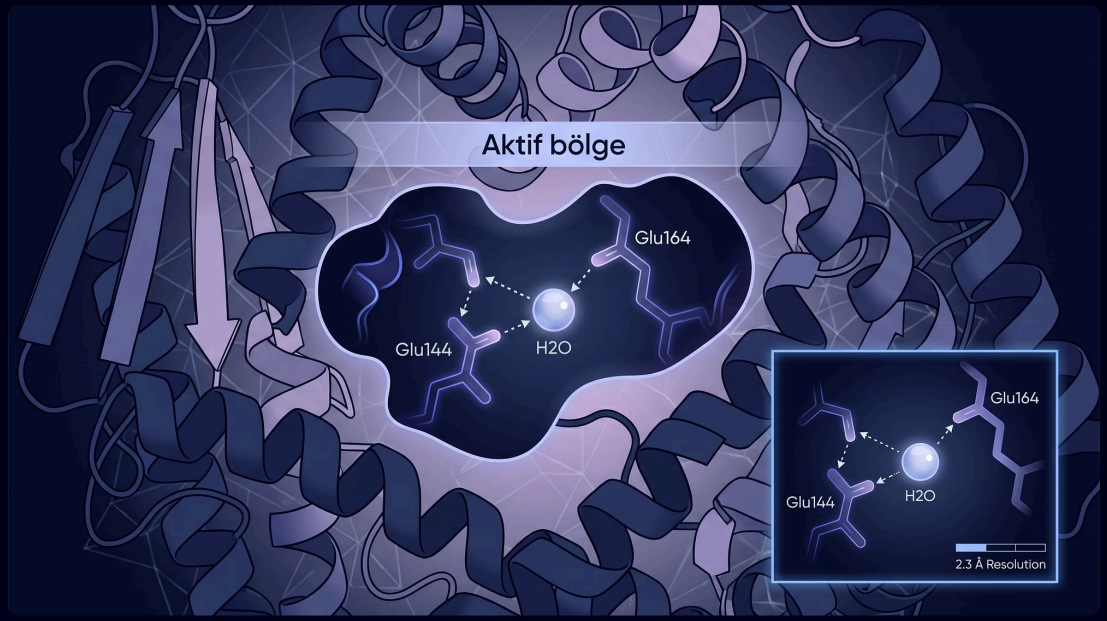
Enzim yapısındaki **142Ala-Ser-Gly** dizisi, oto-katalitik eliminasyon ve siklizasyon tepkimeleriyle reaktif MIO yapısına dönüştürülür.

## Eliminasyonun Tetiklenmesi

Bu yapı, histidinin amino grubuna saldırarak beta-hidrojeninin asiditesini artırır ve eliminasyonu mümkün kılar.

> Bir fabrikanın üretim için önce kendi makinelerini inşa etmesi gibi; protein, genetik kodda yazılı talimatla kendi içinde bir katalitik merkez oluşturur.

# Enoyl-CoA Hidrataz: Tek Bir Su Molekülünün Hükmü




## Kristal Yapı Kanıtı

2.3 Å çözünürlükteki kristal yapıda, **Glu144** ve **Glu164** amino asitlerinin katalitik su molekülünü tepkime merkezine göre kusursuz açıda sabitlediği görülmüştür.

## İki Glutamatın Rolü

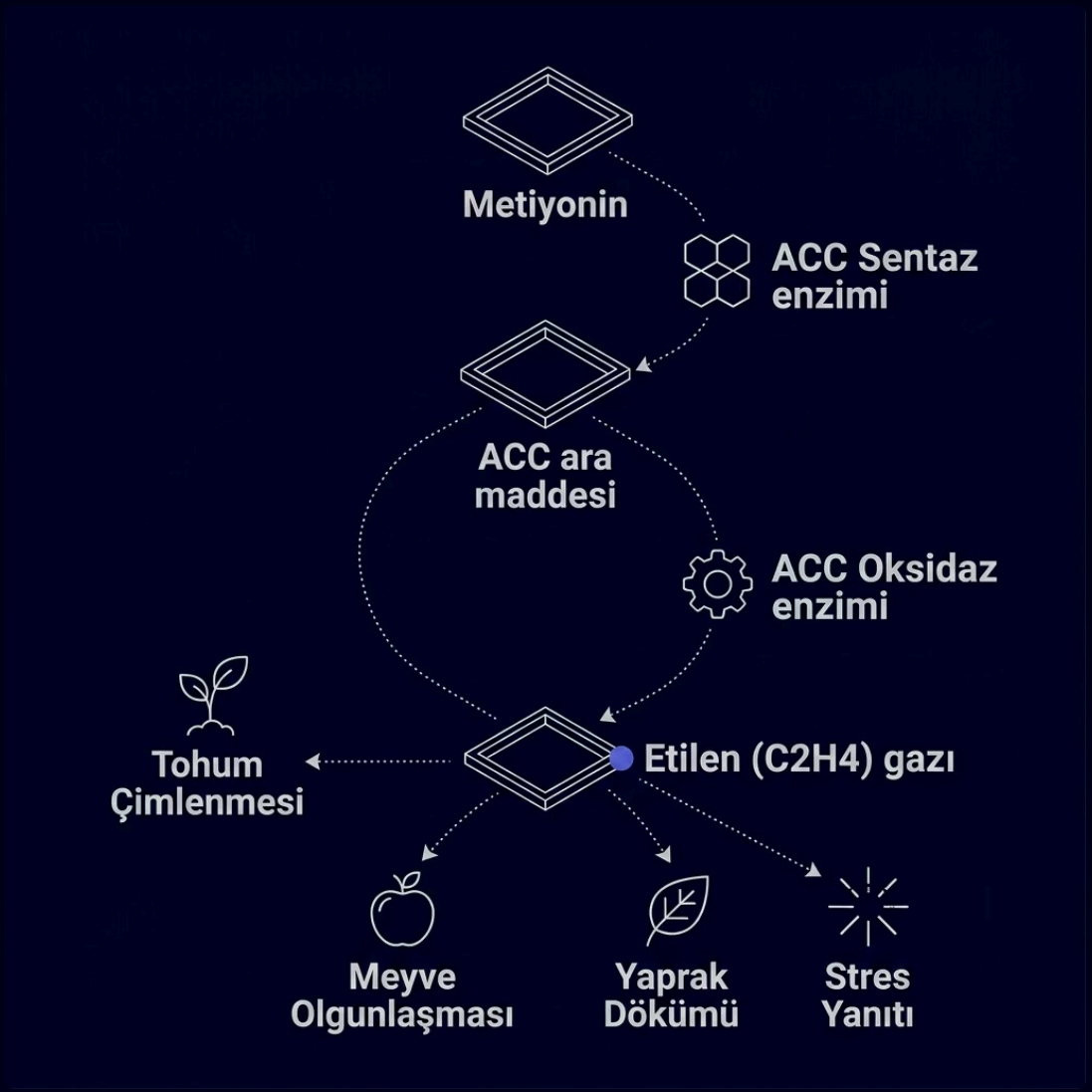
Glu164 su molekülünden proton koparark onu aktif hale getirirken, Glu144 geçiş halini stabilize eder.

## Tek Su Molekülü

Milyarlarca su molekülü içinden **yalnızca bir tanesi**, tam olması gereken konuma ve açıyla yerleştirilmiştir.

> Bu "kilitlenmiş" su molekülü, tepkimenin tek bir yönde ve hatasız ilerlemesini sağlar; biyolojik eliminasyonlar "minimum enerji, maksimum verim" ilkesiyle işletilir.

# Etilen Sentezi: Hammaddeden Signale




### Hammadde: Metiyonin

Metiyonin (amino asit): karbon, hidrojen, kükürt ve azot atomlarından oluşur; kendi başına "meyve olgunlaştırma" bilgisine sahip değildir.

### Enzimatik Eliminasyon

ACC Sentaz ve ACC Oksidaz enzimleriyle gerçekleştirilen eliminasyon sonucunda **etilen (C2H4)** üretilir.

### Etilenin İşlevi

Etilen; tohum çimlenmesinden meyve olgunlaşmasına, yaprak dökümünden stres yanıtına kadar sayısız hayati fonksiyonu başlatan bir "anahtar" işlevi görür.

# Yang Döngüsü: İsrafsızlık Prensibi

Etilen sentezinde açığa çıkan yan ürün **MTA (metiltiyoadenozin)** sistemden atılmaz; adım adım tekrar metiyonine dönüştürülür:

### MTA Nükleosidaz

MTA → 5-metiltioriboz (MTR)

### MTR Kinaz

MTR → MTR-1-fosfat

### Transaminaz

KMTB → Metiyonin

### İzomeraz ve Dehidratazlar

MTR-1-fosfat → KMTB

Kükürt atomu korunur, karbon iskeleti yenilenir, sistem sürekli döner. Biyolojik sistemlerde "çöp" kavramı yoktur; her molekül bir gaye için oluşturulmuş ve görevi bitince yeniden değerlendirmeye sokulmuştur.

# Dilin Önemi: Edilgen Anlatımın Hakikate Yakınlığı

Kimya literatüründeki antropomorfik ifadeler ("nükleofil saldırır", "baz protonu koparmak ister", "molekül tercih eder") bir "fail" yanılsaması oluşturur; halbuki:

### Gerçek Hareket

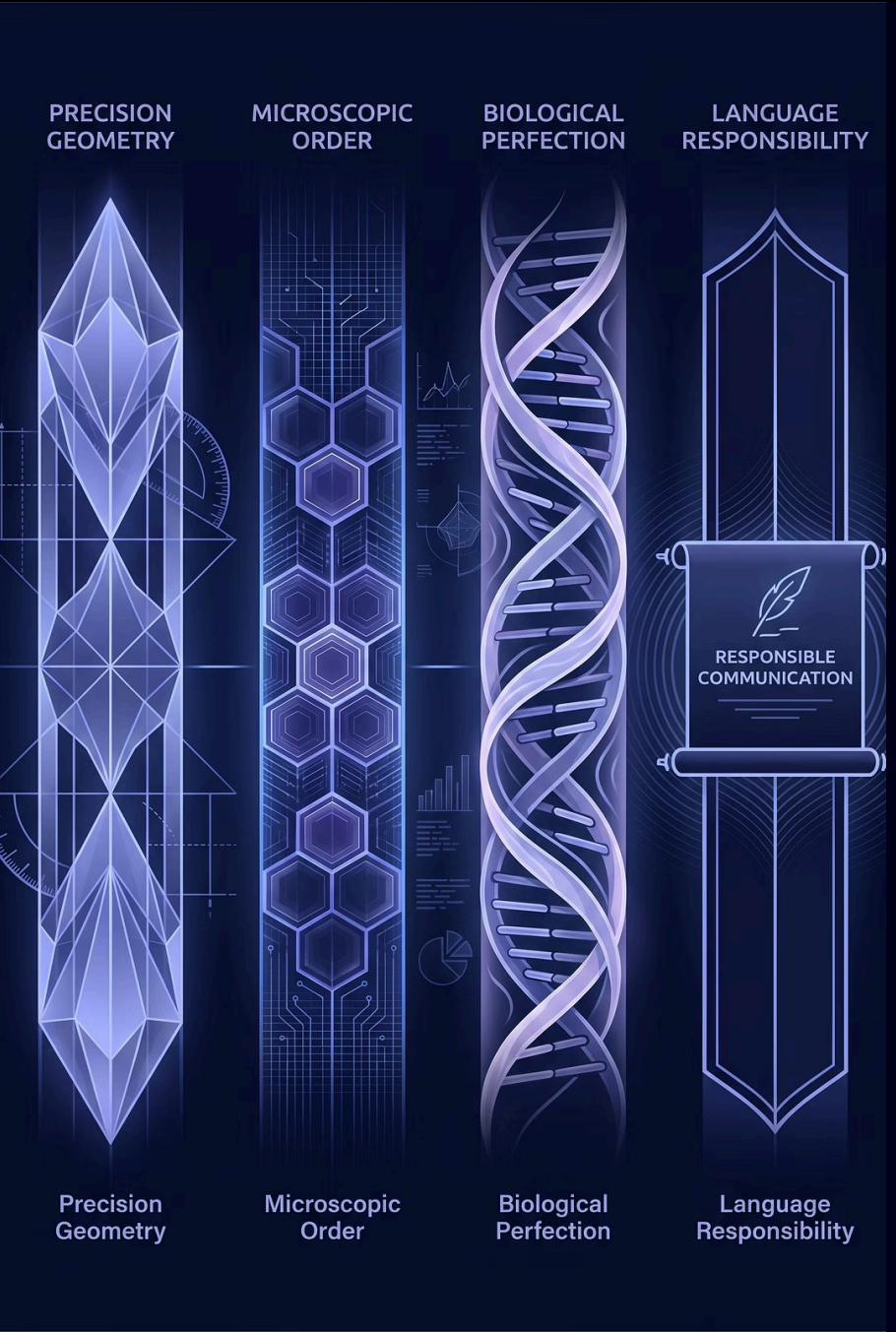
Gözlemlenen hareket, elektrostatik çekim yasaları ve termodinamik potansiyeller gereği gerçekleşen bir **yönelişt**ir.

### Moleküllerin Konumu

Moleküller, fiziksel yasalar çerçevesinde hareket ettirilen edilgen unsurlardır.

### Doğru Dil

"Proton koparıldı", "Bağ oluşturuldu", "Yönlendirildi" gibi edilgen ifadeler, işin maddenin kendisinden değil, maddeye konulmuş yasalardan kaynaklandığını daha doğru yansıtır.




# Sentez: Eliminasyon Tepkimelerinin Dört Temel Dersi

1

## Geometrik Hassasiyet

Anti-periplanar zorunluluk, tepkimenin tesadüfi çarpışmalarla değil, tasarlanmış kanallar üzerinden gerçekleştirildiğini kanıtlar.

2

## Mikroskobik Yönlendirme

Tek bir su molekülü veya halojen bağı, enerji bariyerlerini ve tepkime yolunu belirler.

3

## Biyolojik Mükemmellik

HAL'ın kendi kofaktörünü inşa etmesi, Enoyl-CoA Hidrataz'ın tek su molekülünü kıskaç gibi tutması ve Yang Döngüsü'nün atom ekonomisi — her biri "minimum enerji, maksimum verim" ilkesinin tezahürüdür.

4

## Dilin Sorumluluğu

"Molekül yaptı" demek, bu işleyişin arkasındaki yasayı ve o yasayı koyan Kudret'i perdeleyen yetersiz bir tanımlamadır.